

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
  - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
  - FADED TEXT
  - ILLEGIBLE TEXT
  - SKEWED/SLANTED IMAGES
  - COLORED PHOTOS
  - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
  - GRAY SCALE DOCUMENTS
- 

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 750 602**

②1 N° d'enregistrement national : **96 08346**

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : A 61 K 7/42

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 04.07.96.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL SOCIETE ANONYME —  
FR.

⑦2 Inventeur(s) : ALLARD DELPHINE et ASCIONE  
JEAN MARC.

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 09.01.98 Bulletin 98/02.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦3 Titulaire(s) : .

⑦4 Mandataire : L'OREAL.

⑤4 COMPOSITIONS COMPRENANT UN AGENT PHOTOPROTECTEUR ET UN FLUOROSILICATE MIXTE  
D'ALCALIN ET D'ALCALINO-TERREUX ET UTILISATIONS.

⑤7 La présente invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques et/ou dermatologiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre les rayonnements UV, en particulier le rayonnement solaire. Plus précisément, elle concerne de nouvelles compositions cosmétiques et/ou dermatologiques présentant un facteur de protection solaire amélioré et comprenant, dans un support cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable, un système photoprotecteur et un système épaississant comprenant un fluorosilicate mixte d'alcalin et d'alcalino-terreux, en particulier de sodium et de magnésium, à propriétés gonflantes et émulsionnantes.

**FR 2 750 602 - A1**



**COMPOSITIONS COMPRENANT UN AGENT PHOTOPROTECTEUR ET UN  
FLUOROSILICATE MIXTE D'ALCALIN ET D'ALCALINO-TERREUX ET  
UTILISATIONS**

5

La présente invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques et/ou dermatologiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre les rayonnements UV, en particulier le rayonnement solaire (compositions ci-après appelées compositions antisolaires). Plus précisément, elle concerne de nouvelles compositions cosmétiques et/ou dermatologiques présentant un facteur de protection solaire amélioré et comprenant, dans un support cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable, un système photoprotecteur et un système épaississant particulier.

15

La présente invention concerne également un procédé de traitement cosmétique mettant en oeuvre une composition telle que définie ci-dessus.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel ; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

25

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 nm et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

35

De nombreuses compositions cosmétiques destinées à la photoprotection (UV-A et/ou UV-B) de la peau ont été proposées à ce jour.

Ces compositions antisolaires se présentent assez souvent sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau (c'est à dire un support cosmétiquement acceptable constitué d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase discontinue dispersée huileuse) qui contient, à des concentrations diverses, un ou plusieurs filtres organiques classiques, lipophiles et/ou hydrophiles, capables d'absorber sélectivement les rayonnements UV nocifs, ces filtres (et leurs quantités) étant sélectionnés en fonction du facteur de protection solaire recherché (le facteur de protection solaire s'exprimant mathématiquement par le rapport du temps d'irradiation nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV au temps nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans

45

filtre UV). Par ailleurs, l'utilisation de (nano)pigments minéraux (on entend par "nanopigments" des pigments dont la taille moyenne des particules primaires n'excède généralement pas 100 nm, cette taille étant de préférence comprise entre 5 nm et 100 nm, et plus préférentiellement encore comprise entre 10 et 50 nm) à base d'oxydes métalliques, et en particulier d'oxyde de titane, dans le domaine de la protection solaire, est également aujourd'hui courante, et l'on sait en particulier que ces substances, qu'elles soient ou non associées avec des filtres organiques usuels absorbeurs d'UV-A et/ou UV-B, sont capables d'apporter aux compositions antisolaires qui les contiennent un certain pouvoir photoprotecteur propre ou complémentaire, toutefois assez limité, et ceci en agissant par simple blocage physique des rayons UV (mécanismes de réflexion et/ou diffusion du rayonnement).

Dans le but d'améliorer les propriétés essentiellement cosmétiques des compositions antisolaires, et plus particulièrement de celles décrites ci-dessus, il est par ailleurs maintenant usuel d'introduire dans ces dernières des polymères épaississants à propriétés émulsionnantes et parmi lesquels on peut tout particulièrement citer les copolymères réticulés de type Acide acrylique/Acrylates d'alkyles en C10-C30, tels que ceux connus sous les noms de marque "PEMULEN TR-1" et "CARBOPOL 1342" de chez Goodrich, dont l'emploi est en fait aujourd'hui des plus répandu.

Toutefois, l'un des problèmes liés à la plupart des compositions cosmétiques antisolaires qui contiennent de tels polymères, qu'elles soient à base de filtres organiques ou de nanopigments ou bien encore d'un mélange entre ceux-ci, est que les indices de protection sur peau qui leur sont attachés peuvent, et en particulier pour les peaux dites très sensibles et/ou continuellement exposées au soleil, apparaître comme encore insuffisants, et il serait donc utile, à cet égard, de pouvoir encore améliorer les propriétés photoprotectrices de ces compositions de l'art antérieur, tout en en préservant bien entendu les bonnes propriétés cosmétiques.

La présente invention vise à la satisfaction d'un tel besoin.

Or, à la suite d'importantes recherches menées dans le domaine de la photoprotection évoqué ci-dessus, la Demanderesse a maintenant découvert, de façon inattendue et surprenante, qu'il est possible d'obtenir des compositions antisolaires présentant à la fois de bonnes propriétés cosmétiques et des indices de protection améliorés en associant à un système photoprotecteur classique un système épaississant particulier.

Cette découverte est à l'origine de l'invention.

Ainsi la présente invention a pour objet de nouvelles compositions cosmétiques et/ou dermatologiques comprenant, dans un support cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable, un système photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV (UV-A et/ou UV-B) et un système épaississant, caractérisées par le fait que ledit système épaississant comprend un fluorosilicate mixte d'alcalin et

d'alcalino-terreux, en particulier de sodium et de magnésium, à propriétés gonflantes et émulsionnantes.

5 Selon l'invention, on entend désigner de manière générale par système photoprotecteur capable de filtrer le rayonnement UV, tout composé ou toute association de composés qui, par des mécanismes connus en soi d'absorption et/ou de réflexion et/ou diffusion du rayonnement UV-A et/ou UV-B, permet d'empêcher, ou du moins limiter, la mise en contact dudit rayonnement avec une surface (peau, cheveux,) sur laquelle ce ou ces composés ont été appliqués. En  
10 d'autres termes, les composés visés par la présente invention sont à la fois les filtres organiques photoprotecteurs absorbeurs d'UV et les (nano)pigments minéraux diffuseurs et/ou réflecteurs d'UV, ainsi que leurs mélanges.

15 Les compositions selon l'invention présentent l'avantage de posséder un facteur de protection solaire élevé et ce, quelle que soit leur support. En particulier, grâce à l'invention, on peut obtenir des compositions solaires sous la forme de gels, de gels-crèmes ou d'émulsions huile-dans-eau ou eau-dans-huile qui présentent un facteur de protection solaire élevé et qui possèdent de remarquables propriétés cosmétiques : les compositions sont agréables au toucher, elles ne collent pas,  
20 ne sont pas grasses et s'étalent facilement.

Les compositions selon l'invention ont en outre l'avantage de présenter une bonne rémanence à l'eau, c'est-à-dire que le système filtrant qu'elles renferment s'élimine difficilement au contact de l'eau lors d'une douche ou d'une baignade, et  
25 en conséquence, les compositions sont efficaces plus longtemps.

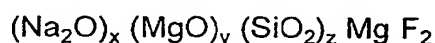
Un autre objet encore de la présente invention réside dans un procédé de traitement cosmétique pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire, et qui consiste  
30 essentiellement à appliquer sur ces derniers une quantité efficace d'une composition conforme à l'invention.

D'autres caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

35 Les compositions selon l'invention comprennent un système épaississant qui comprend un fluorosilicate mixte d'alcalin et d'alcalino-terreux à propriétés gonflantes et émulsionnantes.

40 De préférence, ledit fluorosilicate mixte est un fluorosilicate mixte de sodium et de magnésium.

Un fluorosilicate de sodium et de magnésium particulièrement préféré selon l'invention est un composé se présentant sous la forme d'une poudre minérale  
45 blanche vendue sous la dénomination commerciale « Submica E » par la société Wackherr et répondant à la formule suivante :



5

$$3.5 \leq z \leq 4.$$

Comme indiqué précédemment, le système épaississant des compositions selon l'invention peut être associé soit à un ou plusieurs filtres organiques absorbeurs d'UV, soit à un ou plusieurs nanopigments minéraux, soit encore à des mélanges entre ceux-ci (système photoprotecteur).

Les filtres organiques utilisables dans les compositions antisolaires conformes à l'invention sont des filtres solaires classiques, actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, hydrophiles ou lipophiles. A titre d'exemples, ces filtres peuvent être choisis, seuls ou en mélange, parmi l'acide 2-phényl benzimidazole 5-sulfonique et ses sels, les dérivés cinnamiques, les dérivés salicyliques, les dérivés du benzylidène camphre, les dérivés de triazine, les dérivés de la benzophénone, les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés de  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque, l'antranilate de menthyle, les polymères filtres et silicones filtres décrits dans la demande WO-93-04665. D'autres exemples de filtres organiques sont donnés dans la demande de brevet EP-A 0 487 404.

Le ou les filtres organiques sont généralement présents dans les compositions selon l'invention à une teneur allant de 0,1 % à 30 %, de préférence de 0,5 à 15 %, en poids, par rapport au poids total de la composition.

Une deuxième catégorie d'agents photoprotecteurs convenant particulièrement bien aux compositions selon l'invention est celle des pigments. De préférence, on met en oeuvre des nanopigments (taille moyenne des particules primaires : généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 et 50 nm) minéraux d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutilé et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cerium qui sont tous des agents photoprotecteurs bien connus en soi agissant par blocage physique (réflexion et/ou diffusion) du rayonnement UV. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium ou encore les silicones. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A-0 518 772 et EP-A-0 518 773.

Le ou les (nano)pigments minéraux peuvent être présents dans les compositions selon l'invention à une teneur comprise entre 0,1 % et 30 %, de préférence de 0,5 % à 10 %, en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les autres constituants pouvant rentrer dans la formulation des compositions visées par l'invention, en particulier les huiles, les composés cireux, les actifs cosmétiques et/ou dermatologiques sont ceux qui sont classiquement utilisés dans le domaine cosmétique et/ou dermatologique.

Par huile, on entend un composé liquide à température ambiante. Par cire, on entend un composé solide ou substantiellement solide à température ambiante, et dont le point de fusion est généralement supérieur à 35°C.



Comme huiles, on peut citer les huiles minérales (vaseline); végétales (huile d'amande douce, de macadamia, de pépin de cassis, de jojoba) ; synthétiques comme le perhydrosqualène, les alcools, les acides ou les esters gras (palmitate d'octyle, lanolate d'isopropyle, les triglycérides dont ceux des acides caprique/caprylique), les esters et éthers gras oxyéthylénés ou oxypropylénés; 5 siliconées (cyclométhicone, polydiméthysiloxanes ou PDMS) ou fluorées, les polyalkylènes.

Comme composés cireux, on peut citer la paraffine, la cire de carnauba, la cire d'abeille, l'huile de ricin hydrogénée. 10

Les compositions conformes à l'invention peuvent également contenir des agents anti radicaux libres, des antioxydants, des vitamines comme les vitamines E et C par exemple, des alpha hydroxyacides. 15

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).

Les compositions visées par la présente invention peuvent aussi contenir divers ingrédients classiquement utilisés dans le domaine cosmétique, dermatologique ou dermopharmaceutique comme les matières colorantes, les solvants (eau, alcools,...), les conservateurs, les parfums, les actifs hydratants, des agents pulvérulents, des agents bactéricides et/ou des absorbeurs d'odeur. 20

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires cités ci-dessus et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à l'association [système photoprotecteur + fluorosilicate mixte d'alcalin et d'alcalino-terreux] conforme à 25 l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées. 30

Les compositions concernées par l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la 35 préparation de dispersions à phase continue aqueuse telles que les émulsions de type huile-dans-eau, les gels et les gels-crèmes.

Cette composition peut se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, ou sous la 40 forme d'un gel ou d'un gel crème, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

A titre indicatif, pour les formulations antisolaires conformes à l'invention qui 45 présentent un support de type dispersion à phase continue aqueuse, comme les émulsions huile-dans-eau et les gels-crèmes, la phase aqueuse (comprenant notamment les filtres hydrophiles) représente généralement de 50 à 95% en poids, de préférence de 70 à 90% en poids, par rapport à l'ensemble de la

formulation, la phase huileuse (comprenant notamment les filtres lipophiles) de 5 à 50% en poids, de préférence de 10 à 30% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, par rapport à l'ensemble de la formulation.

- 5 De préférence, les compositions conformes à l'invention se présentent sous la forme de gels-crèmes.

Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

10

Dans tous les exemples qui suivent, les quantités sont exprimées en % de poids par rapport au poids total de la composition.

- 15 Les exemples 1 et 2 qui suivent visent à montrer qu'un gel-crème conforme à l'invention, c'est-à-dire comprenant un système photoprotecteur (un octylméthoxycinnamate pour l'exemple 1 et un nanopigment d'oxyde de titane pour l'exemple 2) en association avec un fluorosilicate mixte d'alcalin et d'alcalino-terreux conforme à l'invention présente un pouvoir photoprotecteur significativement supérieur à un gel-crème comprenant le même système
- 20 photoprotecteur mais en association avec un autre agent épaississant à propriétés émulsionnantes, tel que le copolymère acide acrylique / acrylate d'alkyles en C10-C30 vendu sous la dénomination commerciale « Pemulen TR-1 » par la société Goodrich et utilisé de façon classique pour réaliser des gel-crèmes.

25

### EXEMPLE 1 :

- 30 On a préparé une composition A conforme à l'invention et se présentant sous la forme d'un gel-crème de composition suivante :

35	- benzoate d'alcools en C12-C15 vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN » par la société Finetex	10 %
	- octylméthoxycinnamate vendu sous la dénomination commerciale « Parsol MCX » par la société Givaudan	8 %
40	- fluorosilicate de sodium et de magnésium vendu sous la dénomination commerciale « Submica E » par la société Wackherr	8 %
	- conservateur	qs
45	- agent neutralisant	qs pH = 7 à 8
	- eau déminéralisée	qs 100 %

On a ensuite préparé un gel-crème B comparatif, de même support que le gel-crème A mais représentatif d'un gel-crème classique réalisé avec un polymère émulsionnant usuel pour ce genre de composition. Dans le gel-crème B, le fluorosilicate de sodium et de magnésium a ainsi été remplacé par du « Pemulen TR-1 » dans une proportion permettant d'obtenir des viscosités proches pour les gels-crèmes A et B. Le gel-crème B a la composition suivante :

10	- benzoate d'alcools en C12-C15 vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN » par la société Finetex	10 %
	- octylméthoxycinnamate vendu sous la dénomination commerciale « Parsol MCX » par la société Givaudan	8 %
15	- copolymère acide acrylique / acrylate d'alkyles en C10-C30 vendu sous la dénomination commerciale « Pemulen TR-1 » par la société Goodrich	1 %
	- conservateur	qs
20	- agent neutralisant	qs pH = 7 à 8
	- eau déminéralisée	qs 100 %

25 Pour chacun des gel-crèmes A et B, on a ensuite déterminé le facteur de protection solaire (SPF) qui lui était attaché. Celui-ci a été déterminé en utilisant la méthode *in vitro* décrite par B.L. DIFFEY et al. dans J. Soc. Cosmet. Chem. 40-127-133 (1989) ; cette méthode consiste à déterminer les facteurs de protection monochromatiques tous les 5 nm dans une gamme de longueurs d'onde de 290 à 400 nm et à calculer à partir de ceux-ci le facteur de protection solaire selon une équation mathématique donnée.

35 Les résultats (valeur moyenne correspondant à trois essais) sont regroupés dans le tableau (I) ci-dessous :

Tableau (I) :

Gel-crème	A (invention)	B (comparative)
SPF moyen	7,1	3,9

40

Ces résultats montrent clairement que pour un système photoprotecteur identique (octylméthoxycinnamate), le gel-crème A selon l'invention présente un pouvoir photoprotecteur significativement supérieur à celui obtenu avec un gel-crème réalisé avec un polymère émulsionnant classique et ne contenant pas de fluorosilicate de sodium et de magnésium.

45

L'amélioration du pouvoir photoprotecteur n'est pas dû à la nature minérale du fluorosilicate puisqu'une composition étalon, identique au gel-crème A mais exempt de « Parsol MCX », présente un SPF de l'ordre de 1.

5

### EXEMPLE 2 :

10 On a préparé la composition C conforme à l'invention et se présentant sous la forme d'un gel-crème de formulation suivante :

15	- benzoate d'alcools en C12-C15 vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN » par la société Finetex	20 %
20	- nanopigment d'oxyde de titane vendu sous la dénomination commerciale « MT 100 T » par la société Tayca	10 %
25	- fluorosilicate de sodium et de magnésium vendu sous la dénomination commerciale « Submica E » par la société Wackherr	8 %
	- conservateur	qs
	- agent neutralisant	qs pH = 7 à 8
30	- eau déminéralisée	qs 100 %

35 On a ensuite préparé un gel-crème D comparatif, de même support que le gel-crème C mais représentatif d'un gel-crème classique réalisé avec le même polymère émulsionnant usuel tel que celui utilisé dans l'exemple 1. Dans le gel-crème D, comme pour le gel-crème B de l'exemple 1, le fluorosilicate de sodium et de magnésium a été remplacé par du « Pemulen TR-1 » de Goodrich dans une proportion permettant d'obtenir des viscosités proches pour les gels-crèmes C et D. Le gel-crème D a la composition suivante :

40	- benzoate d'alcools en C12-C15 vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN » par la société Finetex	20 %
45	- nanopigment d'oxyde de titane vendu sous la dénomination commerciale « MT 100 T » par la société Tayca	10 %

- 5      - copolymère acide acrylique / acrylate d'alkyles  
       en C10-C30 vendu sous la dénomination commerciale  
       « Pemulen TR-1 » par la société Goodrich 0,5 %
- conservateur qs
- agent neutralisant qs pH = 7 à 8
- 10    - eau déminéralisée qs 100 %

15    Pour chacun des gels-crèmes C et D, le SPF a été déterminé selon le même  
       protocole que dans l'exemple 1.

      Les résultats (valeur moyenne correspondant à trois essais) sont regroupés dans  
       le tableau (II) ci-dessous :

20                      Tableau (II) :

Gel-crème	C (invention)	D (comparative)
SPF moyen	19,3	4,1

25    Ces résultats montrent clairement que pour un système photoprotecteur identique  
       (nanopigment d'oxyde de titane), le gel-crème C selon l'invention présente un  
       pouvoir photoprotecteur significativement supérieur à celui obtenu avec un gel-  
       crème réalisé avec un polymère émulsionnant classique et ne contenant pas de  
       fluorosilicate de sodium et de magnésium.

30    **EXEMPLE 3 :**

35    Cet exemple vise à montrer qu'une émulsion huile-dans-eau selon l'invention, à  
       savoir comprenant un système photoprotecteur en association avec un  
       fluorosilicate mixte d'alcalin et d'alcalino-terreux selon l'invention, présente un  
       facteur de protection solaire significativement supérieur à une émulsion  
       comprenant le même système photoprotecteur mais en association avec un  
       système épaississant classique ne contenant pas ce fluorosilicate.

40    On a préparé une émulsion antisolaires E conforme à l'invention se présentant  
       sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau et de composition suivante :

- 45    - acide stéarique 2,5 %
- alcool cétylique 0,5 %

5	- benzoate d'alcools en C12-C15 vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN » par la société Finetex	8 %
	- silicones	10,5 %
	- émulsionnants	2 %
10	- TiO <sub>2</sub> vendu sous la dénomination commerciale « MT 100 T » par Tayca (agent photoprotecteur)	10 %
15	- fluorosilicate de sodium et de magnésium vendu sous la dénomination commerciale « Submica E » par la société Wackherr	3 %
	- triéthanolamine	0,45 %
	- hydratants	8 %
20	- conservateurs	qs
	- eau déminéralisée	qs 100 %
25	On a ensuite préparé une émulsion huile-dans-eau F comparative, de même support que l'émulsion E mais représentative d'une émulsion antisolaires classique comprenant une association de polymères en tant que système épaississant. Dans l'émulsion F, le fluorosilicate de sodium et de magnésium a été remplacé	
30	par une association d'un polymère acrylique neutralisé par de la triéthanolamine (« Carbopol 980 » de Goodrich) et d'un dérivé de cellulose (« Methocel F4M » de Dow Chemical) dans une proportion permettant d'obtenir des viscosités proches pour les émulsions E et F. L'émulsion F a la composition suivante :	
35	- acide stéarique	2,5 %
	- alcool cétylique	0,5 %
40	- benzoate d'alcools en C12-C15 vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN » par la société Finetex	8 %
	- silicones	10,5 %
45	- émulsionnants	2 %
	- TiO <sub>2</sub> vendu sous la dénomination commerciale « MT 100 T » par Tayca	10 %

- carbomer vendu sous la dénomination commerciale  
« Carbopol 980 » par la société Goodrich 0,3 %
- 5 - hydroxypropyl méthycellulose vendu sous la dénomination  
commerciale « Methocel F4M » par la société Dow Chemical 0,1 %
- triéthanolamine 0,75 %
- 10 - hydratants 8 %
- conservateurs qs
- eau déminéralisée qs 100 %
- 15

Pour chacune des émulsions E et F, le SPF a été déterminé selon le même  
protocole que dans l'exemple 1.

20

Les résultats (valeur moyenne correspondant à trois essais) sont regroupés dans  
le tableau (III) ci-dessous :

Tableau (III) :

25

Emulsion	E (invention)	F (comparative)
SPF moyen	17,5	8,3

30

Ces résultats montrent clairement que pour un système photoprotecteur identique  
(nanopigment d'oxyde de titane « MT 100 T »), l'émulsion E selon l'invention  
présente un pouvoir photoprotecteur significativement supérieur à celui obtenu  
avec une émulsion classique ne contenant pas de fluorosilicate de sodium et de  
magnésium.

#### EXEMPLE 4 :

35

Cet exemple vise à montrer l'amélioration apportée au niveau de la rémanence à  
l'eau des filtres solaires pour une composition selon l'invention par rapport à une  
composition ne contenant pas de fluorosilicate mixte selon l'invention.

40

Pour cela, on a préparé une émulsion antisolaires G conforme à l'invention  
comprenant un filtre liposoluble actif dans l'UVB, à savoir  
l'octylméthoxycinnamate (« Parsol MCX »), et se présentant sous la forme d'une  
émulsion de type huile-dans-eau de composition suivante :

45

	- acide stéarique	2,5 %
	- alcool cétylique	0,5 %
5	- benzoate d'alcools en C12-C15 vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN » par la société Finetex	8 %
10	- silicones	10,5 %
	- émulsionnants	2 %
15	- octylméthoxycinnamate vendu sous la dénomination commerciale « Parsol MCX » par Givaudan	5 %
20	- fluorosilicate de sodium et de magnésium vendu sous la dénomination commerciale « Submica E » par la société Wackherr	3 %
	- triéthanolamine	0,45 %
	- hydratants	8 %
25	- conservateurs	qs
	- eau déminéralisée	qs 100 %

30 On a ensuite préparé une émulsion huile-dans-eau H comparative, de même support que l'émulsion G et comprenant le même système photoprotecteur dans la même proportion mais, comme dans l'exemple 3, représentative d'une émulsion antisolaire classique comprenant une association de polymères en tant que système épaississant. Dans l'émulsion H, le fluorosilicate de sodium et de magnésium a ainsi été remplacé par l'association d'un polymère acrylique neutralisé par de la triéthanolamine (« Carbopol 980 ») et d'un dérivé de cellulose (« Methocel F4M ») dans une proportion permettant d'obtenir des viscosités proches pour les émulsions G et H.

40 L'émulsion H a la composition suivante :

45	- acide stéarique	2,5 %
	- alcool cétylique	0,5 %



	- benzoate d'alcools en C12-C15 vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN » par la société Finetex	8 %
5	- silicones	10,5 %
	- émulsionnants	2 %
10	- octylméthoxycinnamate vendu sous la dénomination commerciale « Parsol MCX » par Givaudan	5 %
	- carbomer vendu sous la dénomination commerciale « Carbopol 980 » par la société Goodrich	0,3 %
15	- hydroxypropyl méthycellulose vendu sous la dénomination commerciale « Methocel F4M » par la société Dow Chemical	0,1 %
	- triéthanolamine	0,58 %
20	- hydratants	8 %
	- conservateurs	qs
25	- eau déminéralisée	qs 100 %

La rémanence à l'eau du « Parsol MCX », pour chacune des émulsions G et H, a été évaluée in vitro selon le protocole suivant : on prépare huit échantillons de chacune des formules G et H, chacun de ces échantillons étant appliqué à raison de 1,5 mg/cm<sup>2</sup>, sur un rectangle de tissu de laine (« Worsted Flannel » 4 cm x 8 cm) puis on sèche le tissu comportant les échantillons à température ambiante pendant 10 minutes.

Pour chacune des formules G et H, quatre des huit échantillons servent d'échantillons témoins : ils sont extraits du tissu par un solvant adéquat (isopropanol ou éthanol) et leur concentration respective en « Parsol MCX » est dosée par spectrophotométrie.

Les quatre échantillons restants (appelés ci-après échantillons « bain ») sont immergés dans un bain d'eau thermostaté à 28 °C sous agitation pendant 20 minutes. Ils sont ensuite séchés à l'étuve à 66°C pendant 1 heure puis extraits du tissu de laine par le même solvant que celui utilisé à l'étape précédente. Leur concentration respective en « Parsol MCX » est ensuite dosée par spectrophotométrie.

Le pourcentage de rémanence est calculé de façon générale pour un filtre  $\phi$  donné selon la formule suivante :

$$\% \text{ Rémanence} = \frac{\text{Quantité de } \phi \text{ resté sur le tissu après bain}}{(\text{Quantité de } \phi \text{ déposé sur le tissu}) \times (\text{rendement d'extraction})} \times 100$$

dans laquelle le rendement d'extraction s'exprime par le rapport suivant :

$$\text{Rendement d'extraction} = \frac{\text{Quantité de } \phi \text{ sur le tissu (éch. témoins)}}{\text{Quantité de } \phi \text{ déposé (pesée)}} \times 100$$

Le pourcentage de rémanence correspond ainsi au pourcentage de filtre  $\phi$  résiduel sur un support donné après immersion de ce support.

Ici, le filtre dosé est l'octylméthoxycinnamate (« Parsol MCX »).

Les résultats pour les émulsions G et H sont consignés dans le tableau (IV) suivant :

Tableau (IV) :

Emulsion	G (invention)	H (comparative)
% Rémanence en « Parsol MCX »	66 %	18 %

Ces résultats montrent clairement l'amélioration apportée au niveau de la rémanence à l'eau du « Parsol MCX » par les compositions selon l'invention par rapport à des compositions dont le système épaississant ne comprend pas de fluorosilicate de sodium et de magnésium selon l'invention.

#### EXEMPLE 5 :

On donne ci-après un exemple concret d'un après-soleil sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau (les quantités sont exprimées en % de poids par rapport au poids total de la composition) :

*Phase A<sub>1</sub> :*

- fluorosilicate de sodium et de magnésium vendu sous la dénomination commerciale « Submica E » par la société Wackherr

2 %

*- Phase A<sub>2</sub> :*

- glycérine 6 %
- 5 - propylène glycol 6 %
- conservateurs qs

10 *Phase B :*

- benzoate d'alcools en C12/C15 vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN » par la société Finetex 4 %

15

*Phase C :*

- 20 - copolymère acide acrylique / acrylate d'alkyles en C10-C30 vendu sous la dénomination commerciale « Pemulen TR-1 » par la société Goodrich 0,4 %
- cyclopentadiméthylsiloxane vendu sous la dénomination commerciale « Silicone DC 245 Fluid » par Dow Corning 8 %

25

*Phase D :*

- 30 - triéthanolamine qs pH = 6,5

*Phase E :*

- 35 - bisabolol 0,5 %
- antioxydant qs

*Phase F :*

- 40 - eau purifiée qs 100 %

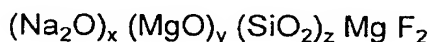
45 Cette émulsion a été préparée de la manière suivante : la phase A<sub>2</sub> a été mélangée avec une partie de la phase F puis ajoutée à la phase A<sub>1</sub>. On a ensuite ajouté la phase B pour réaliser l'émulsion. Puis la phase C a été rajoutée. Le mélange a ensuite été neutralisé avec la phase D. On a finalement ajouté la phase E puis le restant de la phase F.

## REVENDICATIONS

5 1. Composition cosmétique et/ou dermatologique comprenant, dans un support  
cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable, un système  
photoprotecteur capable de filtrer les rayons UV (UV-A et/ou UV-B) et un système  
épaississant, caractérisée par le fait que ledit système épaississant comprend un  
10 fluorosilicate mixte d'alcalin et d'alcalino-terreux à propriétés gonflantes et  
émulsionnantes.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ledit  
fluorosilicate mixte est un fluorosilicate de sodium et de magnésium.

15 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le  
fluorosilicate de sodium et de magnésium répond à la formule suivante :



20 dans laquelle :

$$0,1 \leq x \leq 0,5$$

$$1,5 \leq y \leq 2$$

$$3,5 \leq z \leq 4.$$

25 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par  
le fait que le fluorosilicate mixte d'alcalin et d'alcalino-terreux est présent dans la  
composition à une teneur pouvant aller de 0,1 à 20 % en poids, par rapport au  
poids total de la composition.

30 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que cette teneur  
va de 0,5 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

35 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par  
le fait que ledit système photoprotecteur est constitué par un ou plusieurs filtres  
organiques absorbeurs d'UV et/ou un ou plusieurs (nano)pigments minéraux.

40 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le ou les  
filtres organiques sont choisis parmi l'acide 2-phényl benzimidazole 5-sulfonique  
et ses sels, les dérivés cinnamiques, les dérivés salicyliques, les dérivés du  
camphre, les dérivés de triazine, les dérivés de la benzophénone, les dérivés du  
dibenzoylméthane, les dérivés de  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate, les dérivés de l'acide p-  
aminobenzoïque, l'antranilate de menthyle, les polymères filtres et les silicones  
45 filtres.

8. Composition selon la revendication 6 ou 7, caractérisée par le fait que le ou les  
filtres organiques sont présents dans la composition à une teneur comprise entre  
0,1 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que ladite teneur va de 0,5 à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 5 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisée par le fait que le ou les (nano)pigments minéraux sont choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium et leurs mélanges, enrobés ou non.
- 10 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les (nano)pigments minéraux sont des nanopigments d'oxyde de titane, enrobés ou non.
- 15 12. Composition selon la revendication 10 ou 11, caractérisée par le fait que le ou les (nano)pigments minéraux sont présents dans la composition à une teneur allant de 0,1 % à 30 %, en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 20 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que ladite teneur va de 0,5 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 25 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 13, caractérisée par le fait qu'on met en oeuvre des nanopigments.
- 30 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'une dispersion à phase continue aqueuse.
- 35 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'un gel-crème.
- 40 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait que ledit système épaississant comprend en outre un copolymère acide acrylique / acrylate d'alkyles en C10-C30.
18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent de bronzage et/ou de brunissage de la peau.
19. Procédé de traitement cosmétique pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur ces derniers une quantité efficace d'une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 18.

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2750602

N° d'enregistrement  
nationalFA 531561  
FR 9608346

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 300 047 A (SHISEIDO CO LTD ;TOPY IND (JP)) 25 Janvier 1989  * le document en entier * ---	1,2,4-6, 10-12, 15,19
X	DATABASE WPI Week 9101 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-003126 XP002028102 "stable lotion with uv absorbing effect-contains water soluble uv absorber, clay and fine powder or specific particle size." * abrégé * & JP 02 279 621 A (SHISEIDO KK) 15 Novembre 1990 ---	1,2,6,7, 10,11,19
X	DATABASE WPI Week 8525 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-149127 XP002028103 "uv absorber composition for cosmetic preparation consis of lattice compound forming montmorillonite clay stirred with uv absorber" * abrégé * & JP 60 081 124 A (POLA KASEI KOGYO KK) 9 Mai 1985 ---	1,2,6,7, 10,11,19
A	SOAP PERFUMERY AND COSMETICS, vol. 63, no. 2, 1 Février 1990, page 49, 51 XP000135573 DOBELL K: "LESS IS MORE" -----	1-19
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
21 Mars 1997		Sierra Gonzalez, M
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 01.82 (P4/C13)